158. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle.

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1907; vorgetragen in der Sitzung vom 11. März 1907.)

Über bicyclische und tricyclische Terpene und deren Abkömmlinge; über die Konstitution der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole.

Während es in den letzten 20 Jahren gelungen ist, über die Konstitution der Terpene die nötige Klarheit in den meisten Fällen zu erlangen, ist dies bei den Sesquiterpenen und ihren Abkömmlingen nicht der Fall. Es ist bis heute noch von keiner der letzteren Verbindungen gelungen, die Konstitution aufzuklären.

Die Konstitutionsverhältnisse bei den Terpenen haben sich trotz der Mannigfaltigkeit der verschiedenen Typen doch sämtlich in nahen Zusammenhang bringen lassen, indem es gelang, sie durch Invertierung teilweise in einander überzuführen, teils andererseits ihren Zusammenhang mit dem *p*- oder *m*-Cymol nachzuweisen. Besonders interessant war es, festzustellen, daß sich außer monocyclischen auch bicyclische Terpene $C_{10}H_{16}$ finden; letztere ließen sich auf wenige Typen zurückführen, so auf bicyclische Fünfring-, bicyclische Vierring- und bicyclische Dreiringsysteme. Neben allen diesen monocyclischen und bicyclischen Terpenen finden sich unter den Bestandteilen ätherischer Öle auch Alkohole bezw. Ketone, Aldehyde usw.

Sehen wir von den Terpenen der Methanreihe ab, z. B. von dem Myrcen, so bleibt noch zu erwähnen übrig der tricyclische Typus, dem man vereinzelt auf dem Wege der künstlichen Darstellung begegnet sein will (Tricyclen). Betont muß jedoch werden, daß, während sich Terpene der Methanreihe, ferner monocyclische und bicyclische, weit verbreitet in ätherischen Ölen finden, es bisher nicht gelungen ist, tricyclische Terpene, von denen wir so wie so nur geringe Kenntnis haben, als Bestandteile ätherischer Öle nachzuweisen.

Was die Konstitution der Sesquiterpenklasse anlangt, so ist unsere Kenntnis in bezug auf ihre Konstitution sehr mangelhaft. Wir teilen sie zwar auf Grund ihres physikalischen und chemischen Verhaltens ebenfalls in aliphatische, mono-, bi-, tri- und vielleicht auch tetracyclische ein, aber es ist bisher unmöglich gewesen, sie so abzubauen, daß diese Konstitutionsannahme bewiesen ist. Besonders sind zu dieser Einteilung die physikalischen Konstanten, in erster Linie die Molekularrefraktion, herangezogen worden. Wie nun aber von mir schon früher wiederholt betont wurde, zeigen bicyclische Ringsysteme »Anomalien«, um mich so auszudrücken. Diese Unregelmäßigkeiten erklärte ich jedoch, indem ich betonte, daß die Atomrefraktionen für

die einzelnen Elemente in der Regel hergenommen waren von aliphatischen Verbindungen zu einer Zeit, wo die Kenntnis der bicyclischen Moleküle noch äußerst mangelhaft war. Eine größere Molekularrefraktion als sich berechnen ließ, nahm ich zuerst an dem gesättigten Tanaceton und an dem Tanacetylalkohol wahr. In der Folge wurde auch von Tschugaeff[1]) im Jahre 1900 gezeigt, daß auch anderen Tanacetonderivaten ein derartiges Inkrement zukam, das er im Mittel zu 0.67 fand. Als ich im Jahre 1900 das Sabinen auffand und seine Konstitution bald darauf aufklären konnte, beobachtete ich, daß dem Sabinen ebenfalls eine anomale Molekularrefraktion zukommt, indem das Inkrement von ca. 0.7 noch überschritten wurde. Allen diesen erwähnten Verbindungen ist gemeinsam ein bicyclisches System, wie ich es für diese Reihe in Betracht zog. Ich nahm jedoch vorläufig davon Abstand, genaue Inkremente für derartige Systeme aufzustellen, da mir das Beobachtungsmaterial bisher zu gering schien. Immerhin glaube ich mich dazu berechtigt, nach den bisherigen Erfahrungen aussprechen zu dürfen, daß das Inkrement gewisser bicyclischer Systeme zwar ein bedeutendes sein kann, aber an jenes einer doppelten Bindung (1.7) nicht heranreicht. Ich will betonen, daß auch das bicyclische Tetroceansystem ein Inkrement aufweist, weniger das bicyclische Pentoceansystem, daß aber ferner schon früher vom monocyclischen Dreiringsystem ein Inkrement nachgewiesen wurde.

Auf Grund dieser meiner Beobachtungen, besonders am bicyclischen Trioceansystem des Sabinens usw., war es mir klar, daß bei der Konstitutionsaufklärung der Sesquiterpene und ihrer Derivate, soweit die Molekularrefraktion für Konstitutionsfragen herangezogen wurde, besondere Vorsicht geboten war. Es kommt hinzu, daß wir z. B. für tricyclische Ringsysteme Molekularrefraktionen bisher mit Sicherheit nicht kennen, daß aber für ein derartiges System unter Umständen ein noch größeres Inkrement aufgefunden werden könnte als bisher überhaupt auch für bicyclische Systeme beobachtet worden ist, da sich mit Anhäufung der Ringe die Dichte ändert, also auch der Brechungsexponent ein anderer wird. Erfahrungen auf diesem Gebiet lagen bisher nicht vor. —

Seit langer Zeit besitzen die in dem ostindischen Sandelholzöl vorkommenden Sesquiterpenalkohole ein großes chemisches und medizinisches Interesse. In der folgenden Mitteilung[2]) hat sich nun herausgestellt, daß den Santalolen $C_{15}H_{24}O$, die wir zur Sesquiterpenreihe rechnen müssen, ein tricyclisches bezw. bicyclisches System zugrunde

[1]) Diese Berichte **33**, 3122 [1900].

[2]) Die ausführlichen Daten dieser Arbeit werden noch an anderer Stelle mitgeteilt werden.

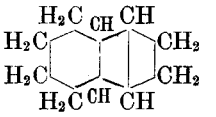
liegt. Der Hauptbestandteil, das tricyclische Santalol $C_{15}H_{24}O$, ist demnach ein primärer, in der Seitenkette ungesättigter Alkohol. Durch Oxydation gelingt es, aus diesem Alkohol 4 Kohlenstoffatome in der Seitenkette abzuspalten, so daß ein Komplex von 11 Kohlenstoffatomen übrigbleibt, und zwar zunächst in der Gestalt der tricyclischen Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$; außerdem wurde bei der Ozonoxydation das Terpen $C_{10}H_{16}$ erhalten, das ebenfalls tricyclisch ist, und sich aus der Säure $C_{11}H_{16}O_2$ unter CO_2-Abspaltung gebildet hat.

Da die Molekularrefraktion aller dieser Derivate fast stets ein Inkrement von nicht ganz einer doppelten Bindung ergab, so nahm ich zunächst an, daß ein bicyclisches System vorliegt, und zwar mit einer doppelten Bindung, bis es gelang, diese ganze Eksantalolreihe durch Behandlung mit Säuren in eine bicyclisch ungesättigte isomere Reihe zu invertieren, deren Molekularrefraktion nunmehr das vollständige Inkrement für eine doppelte Bindung ergab. Ganz außerordentliche Schwierigkeiten mußten überwunden werden, ehe dieser Zusammenhang erschlossen werden konnte; das ganze chemische Verhalten steht aber in vollem Einklang mit dieser Auffassung.

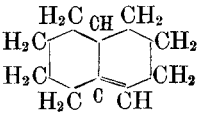
Besonders wichtig war es, daß es auch gelang, das tricyclische Santalol in ein stark linksdrehendes Santalol durch Invertierung überzuführen. Frühere Forscher hatten nämlich gezeigt, daß im ostindischen Sandelholzöl (vergl. unten) hauptsächlich ein α-Santalol vorkommt, das begleitet ist von einem β-Santalol; durch fraktionierte Destillation hatte man eine derartige Trennung bewirkt. Es muß jedoch vorläufig dahingestellt bleiben, ob sich das tricyclische Santalol zum bicyclischen verhält wie α-Santalol zu β-Santalol, wenn wir auch sehen werden, daß wir durch Invertierung aus dem tricyclischen Santalol ein bicyclisches erhalten, das ebenfalls bedeutend stärker links dreht (α-Santalol soll optisch schwach aktiv sein, während β-Santalol stark links dreht); es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß während der Destillation unter gewöhnlichem Druck eine teilweise Invertierung des tricyclischen Santalols vor sich geht, daß also der Gehalt an tricyclischem Santalol (α) event. noch größer im Rohsantalol ist als man annimmt. Weitere Untersuchungen müssen darüber entscheiden.

Als wichtigstes Ergebnis der Untersuchung muß konstatiert werden, 1. daß wir nunmehr zweifellos die Existenz von tricyclischen Verbindungen unter den Bestandteilen der ätherischen Öle nachgewiesen haben, 2. daß ein großer Teil der Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole sich von einem tricyclischen Terpen ableitet, 3. daß dieses tricyclische Terpen selbst, also die Muttersubstanz vieler Sesquiterpene und deren Derivate, dargestellt wurde.

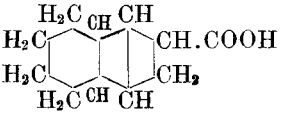
Schwierig liegt die Frage nach der Konstitution dieses tricyclischen Terpens. Ausgeschlossen ist es, daß wir eine analoge Konstitution haben, wie ich sie seinerzeit für das Tricyclen annahm, dem ein Pentoceansystem zugrunde liegt. Der hohe Siedepunkt dieses neuen tricyclischen Terpens (183—185°), sowie sein Volumgewicht (0.882) zwingt uns dazu, anzunehmen, daß wir kein einfaches bicyclisches System, wie es im Camphen, Pinen oder Sabinen vorliegt, anzunehmen haben, sondern daß ev. mit einem von diesen Systemen noch ein einfacher Ring verbunden ist. Es ist das höchste Volumgewicht, das für ein Terpen je beobachtet wurde; das bicyclische, einfach ungesättigte Terpen, das aus diesem tricyclischen dargestellt wurde, steht in seinen physikalischen Daten dem tricyclischen sehr nahe und zeigt überhaupt die größte Ähnlichkeit mit dem Oktohydronaphthalin. Es hat etwas sehr Verlockendes anzunehmen, daß in diesen beiden Terpenen ein Naphthalinring vorhanden ist derartig, daß im tricyclischen Terpen eine Brückenbindung analog jener im Anthracen vorkommt, daß also bei der Invertierung die Brückenbindung aufgeht und ein Oktohydronaphthalin entsteht, so daß man sich ungefähr den Vorgang folgendermaßen vorstellen kann:



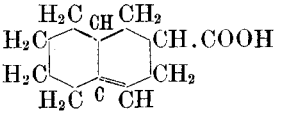
Nor-Tricyclo-Eksantalan $C_{10}H_{16}$



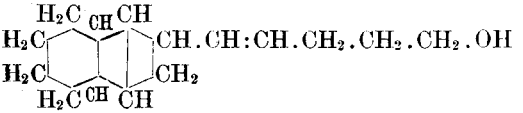
Nor-Bicyclo-Eksantalan $C_{10}H_{16}$



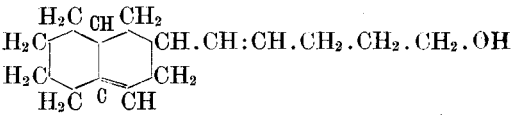
Tricyclo-Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$



Bicyclo-Eksantalsäure $C_{11}H_{16}O_2$



Tricyclo-Santalol $C_{15}H_{24}O$ (Santalol α-?)



Bicyclo-Santalol $C_{15}H_{24}O$ (Santalol β-?)

Es sei noch betont, daß Siedepunkt und Volumgewicht des Oktohydronaphthalins zusammenfallen mit jenen des Nor-Bicyclo-Eksantalans $C_{10}H_{16}$; andererseits wird hervorgehoben, daß es bisher

nicht gelungen ist, Naphthalin selbst oder ein anderes Derivat desselben zu gewinnen, soviel Versuche auch nach dieser Richtung hin unternommen wurden. Jedoch sind nach den verschiedensten Richtungen hin neue Versuche angestellt, die darüber entscheiden sollen, ob ein Naphthalinsystem odér ein anderes System den Santalolen und ihren Abkömmlingen zugrunde liegt. Obige Formeln sind jedoch nötig gewesen, um sich einigermaßen ein Bild von den verschiedenen Umsetzungen in den verschiedenen Reihen der folgenden Mitteilung zu machen; der beschränkte Raum verbietet es, sämtliche Formeln der einzelnen Verbindungen auszuführen.

Nachdem es einmal gelungen ist, die Muttersubstanz der Santalole aufzufinden, wird es alsbald möglich sein, auch die Konstitution derselben aufzuklären und damit auch einen neuen Einblick in die Konstitution der Sesquiterpene bezw. Sesquiterpenalkohole zu erhalten.

---

159. F. W. Semmler und K. Bode: Untersuchungen über »Santalol.«

[Mitteilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. März 1907; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1907.)

1) Kurze Zusammenfassung der bisher bekannten Tatsachen über die Bestandteile des ostindischen Sandelholzöles.

Das ostindische Sandelholzöl wird durch Wasserdampfdestillation des Holzes von *Santalum album* nach vorhergehender Zerkleinerung zu ca. 3—5 % gewonnen. Das ostindische Sandelholz ist schon in vorchristlicher Zeit seit langem in Gebrauch, jedoch dürfte das Öl selbst erst später dargestellt und in Anwendung gekommen sein. Bestimmt finden wir das ostindische Sandelholzöl von Saladin im Compendium aromatariorum Saladini vom Jahre 1488, S. 349, erwähnt. Die erste wissenschaftliche Untersuchung dieses Öls dürfte von Chapoteaut[1]) aus dem Jahre 1882 herrühren. Chapoteaut kommt zu dem Resultat, daß das Öl aus zwei Bestandteilen bestehe, und zwar der Hauptmenge nach aus einem Aldehyd $C_{15}H_{24}O$, während in geringerer Menge ein Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vorhanden ist.

Parry[2]) beschäftigt sich mit der Bestimmung der alkoholischen Bestandteile durch Acetylierung, indem er Sandelholzöl durch halbstündiges Erhitzen mit gleichen Teilen Eisessig auf 150° veresterte.

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] **37**, 303.

[2]) Pharm. Journ. Transact. **55**, 118; Chem. Zentralbl. **1895**, II, 605.